Münster.1933.№14 Phil. Diss

Chemie

Die Gasgleichgewichte über den Sulfiden und Sulfaten der alkalischen Erden.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster in Westfalen

vorgelegt von

Fritz Hammerschmidt

aus Grüne (Kreis Iserlohn)

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Mai 1932

Dekan: Herr Prof. Dr. Wackernagel

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck

Buchdruckerei Ferdinand Althoff, Münster i. Westf.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern.

Die Gasgleichgewichte über den Sulfiden und Sulfaten der alkalischen Erden.

Die große Bedeutung, die eine genauere Kenntnis des Systems Ca-S-O für gewisse technische Prozesse besitzt, hat in den letzten Jahren verschiedene Forscher veranlaßt, die in diesem System bestehenden Gleichgewichtsbeziehungen und Reaktionsmöglichkeiten einem eingehenden Studium zu unterwerfen. Im Anschluß an die Frage der technischen Zersetzung von $CaSO_4$ zur Gewinnung von SO_2 haben Zawadzki [1] [2] [3] und Mitarbeiter diesem Thema mehrere Arbeiten gewidmet. Schenck und Jordan haben die Erforschung des Systems Ca-S-O in Angriff genommen, um auf diese Weise der Frage beizukommen, welchen Einfluß ein Zuschlag von Ca O auf den Verlauf des Huntington-Heberlein-Prozesses bei der Gewinnung von Blei ausübt.[4] [5] Die beiden letztgenannten Forscher haben in ihrer Arbeit das System Ca-S-O erstmalig einer bis in alle Einzelheiten gehenden phasentheoretischen Diskussion unterzogen und bereits das ungefähre Schema der Isothermen dieses Systems ermittelt. Nicht bekannt war bisher die genaue Lage des Univarianzpunktes. Wie bereits Schenck und Jordan in ihrer Arbeit erwähnt haben, bestand die beste Möglichkeit der genauen Bestimmung der Lage des Univarianzpunktes in der Ermittlung des Verlaufes der Bivarianzkurve, die der Reaktion $CaS + 2SO_2 \rightleftharpoons CaSO_4 + S_2$ entspricht. Es wurde mir daher von Geheimrat Prof. Dr. Schenck die Aufgabe übertragen, das Gleichgewicht in der Gasphase bei obiger Reaktion zu ermitteln und zu diesem Zweck eine geeignete Methode auszuarbeiten.

Die Ausführung derartiger Messungen ist keine leichte Aufgabe. Wollte man das Verhältnis von Schwefeldioxyd

---

[1] J. Zawadzki u. J. Kowalzewski, Roczn. Chem. 10, (1930), 501.

[2] J. Zawadzki u. Z. Syryczynski, Roczn. Chem. 10, (1930), 713.

[3] J. Zawadzki, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 205, 180 (1932).

[4] R. Schenck und K. Jordan, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 178, 389 (1929).

[5] K. Jordan, Dissertation Münster 1928.

zu Schwefeldampf in der Gasphase nach der statischen Methode ermitteln, so hätte man dafür zu sorgen, daß im gesamten Reaktionsraum gleiche oder wenigstens genügend hohe Temperatur herrscht, um die Bildung von Polymeren des Schwefelmoleküls oder gar eine Kondensation des Schwefeldampfes zu vermeiden. Eine Bestimmung des Gesamtdruckes in der Gasphase könnte nur mittels eines Quarzglasspiralmanometers geschehen. Die Ausführung derartiger Versuche hätte man sich etwa so zu denken, daß man CaS mit SO_2 in ein Quarzgefäß bringt, das mit einem Spiralmanometer verbunden ist. Gefäß sowohl wie Manometer müßten einige Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts auf gleiche Temperatur erhitzt werden. Hierauf hätte man das Quarzgefäß durch Abschmelzen vom Manometer zu trennen, durch Abschrecken auf tiefe Temperatur zu bringen, um das Gleichgewicht einzufrieren, und schließlich den Gefäßinhalt zu analysieren. Um die mit derartigen Versuchen verbundenen Schwierigkeiten zu umgehen, wurde eine dynamische Methode ausgearbeitet, die gestattet, das Verhältnis SO_2/S_2 auf einfache Weise rasch zu messen.

Methode und Apparatur.

Das Prinzip der bei vorliegender Arbeit verwendeten Methode besteht darin, daß man über den Bodenkörper bei Atmosphärendruck Schwefeldioxyd mit bekannter Strömungsgeschwindigkeit leitet und hinter der Reaktionszone den Anteil des Schwefeldioxyds an dem Gesamtgase mißt. Da der Gesamtdruck des Gasgemisches bekannt ist, genügt die Kenntnis des Partialdrucks eines der beiden Bestandteile, um daraus auch den Partialdruck des anderen Reaktionsteilnehmers berechnen zu können. Findet man so bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten denselben Wert für das Verhältnis der Partialdrucke, so darf man diesen Wert auch als den dem Zustande des wirklichen Gleichgewichts entsprechenden ansehen. Besteht dagegen eine Abhängigkeit des Verhältnisses der Partialdrucke von der Strömungsgeschwindigkeit, so kann man auf die Strömungsgeschwindigkeit Null extrapolieren und so den wahren Wert für das Gleichgewicht in etwa errechnen.

Bei vorliegender Arbeit geschah die Messung der Strömungsgeschwindigkeit sowohl des in den Reaktionsraum eintretenden als auch ihn verlassenden Gases mit Hilfe zweier sehr empfindlicher Strömungsmesser nach dem Prinzip des Differentialmanometers. Zwischen den Schenkeln

eines Manometers befindet sich eine Kapillare, durch die das betreffende Gas hindurchströmt. Die Strömungsgeschwindigkeit, d. h. das in der Zeiteinheit durch die Kapillare strömende Gasvolumen, berechnet sich hierbei nach der bekannten Formel von Poiseuille: $v = \frac{\pi \cdot r^4 h}{8 \eta l}$. Dabei bedeutet r den Radius der Kapillare, h das am Manometer abgelesene Druckgefälle, das von dem in der Kapillare strömenden Gase durchlaufen wird. l ist die Länge der Kapillare; η bedeutet eine für jedes Gas charakteristische Konstante, den sog. Koeffizienten der inneren Reibung. Zur Erzielung einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit hat man also die Differenz der Gasdrucke vor und hinter der Kapillare konstant zu halten. Auf welche Weise dies erreicht wurde, sei an Hand untenstehender Apparaturskizze beschrieben. (Fig. 1.)

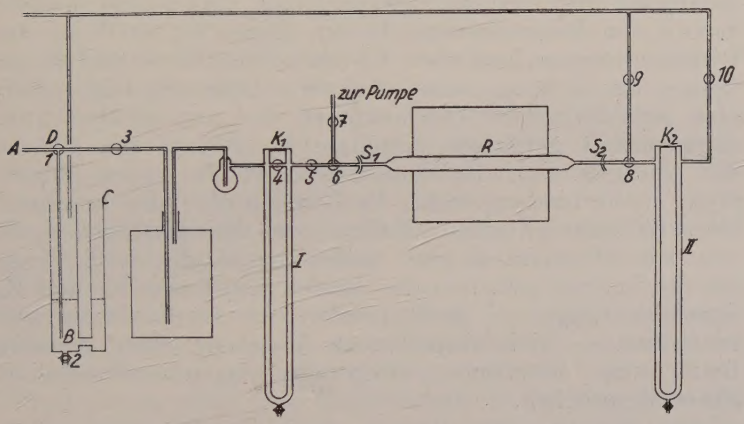

Fig. 1.

Das einer Bombe entnommene SO_2 strömt bei A in die Apparatur ein und gelangt bei D an ein T-Stück. Der senkrechte Teil desselben ragt durch einen Gummistopfen in ein zylindrisches Gefäß, den „Druckregulator" hinein, der bis zu einer gewissen Höhe mit Schwefelsäure gefüllt ist. Durch Regulieren des Bombenventils wird eine solche Strömungsgeschwindigkeit des SO_2 eingestellt, daß bei B dauernd Blasen hochperlen. Nunmehr herrscht in dem Teil der Apparatur zwischen Bombenventil und der ersten Kapillare K_1 ein konstanter Gasdruck, welcher gleich ist dem

Atmosphärendruck vermehrt um den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule, die über der Austrittsöffnung B steht. Durch Eingießen von Schwefelsäure bei C bezw. durch Ablassen am unteren Hahn 2 kann man die Höhe der Flüssigkeitssäule und somit den Gasdruck innerhalb der gewünschten Grenze variieren. Der „Puffer", ein Gefäß von etwa 5 l Inhalt, dient dazu, die beim Herausperlen der einzelnen Blasen entstehenden Druckschwankungen abzumildern, ferner beim Einlassen von SO_2 in den evakuierten Reaktionsraum eine zu starke Druckverminderung innerhalb des vor der ersten Kapillare befindlichen Apparaturteiles zu vermeiden, weil sonst die Gefahr besteht, daß H_2SO_4 im Rohr B D hochsteigt und in die Apparatur gelangt. Ein mit P_2O_5 gefülltes Gefäß sorgt dafür, daß dem Gase etwa noch anhaftende Feuchtigkeitsspuren restlos entfernt werden. Das SO_2-Gas gelangt schließlich zum Strömungsmesser I, entspannt sich beim Durchlaufen der Kapillare K_1 auf einen niedrigeren Druck und strömt schließlich in den Reaktionsraum R ein. Dieser ist ein Rohr aus Pythagorasmasse, von etwa 1,8 cm lichter Weite und 80 cm Länge, das sich in einem elektrisch beheizten Ubbelohdeofen befindet. Nach Durchströmen der zum zweiten Strömungsmesser gehörigen Kapillare K_2 gelangt das Gas in die Abzugsleitung, die unmittelbar mit der freien Atmosphäre in Verbindung steht. Es herrscht also eine konstante Druckdifferenz zwischen „Puffer" und der Atmosphäre, die von dem SO_2-Gase in zwei Stufen durchlaufen wird. Bevor ich die in dem zwischen den beiden Kapillaren K_1 und K_2 liegenden Raume — im Folgenden stets als Reaktionsraum bezeichnet — sich abspielenden Vorgänge einer genauen Betrachtung unterziehe, seien die Apparatureinzelheiten näher besprochen.

Bei dynamischen Methoden zur Ermittlung von Gleichgewichtslagen arbeitet man mit möglichst geringen Strömungsgeschwindigkeiten, einerseits um dem Gase beim Ueberstreichen des Bodenkörpers Zeit zu lassen, sich mit ihm ins Gleichgewicht zu setzen, andererseits um einen zu raschen Verbrauch des Bodenkörpers zu vermeiden, weil hiermit eine Verminderung der Geschwindigkeit der Reaktion und damit auch der Gleichgewichtseinstellung verbunden ist. Geringe Strömungsgeschwindigkeiten erzielt man durch Verwendung hinreichend enger Kapillaren und kleiner Druckdifferenzen. Gleichzeitig hat man bei engen Kapillaren die Gewähr für genaue Gültigkeit des Gesetzes von

Poiseuille. Die Messung der Strömungsgeschwindigkeit geschieht durch Ablesen des Druckunterschiedes in beiden Manometerschenkeln. Die Erreichung einer möglichst hohen Genauigkeit bei der Messung der Strömungsgeschwindigkeit läuft also auf die möglichst genaue Bestimmung kleiner Druckdifferenzen hinaus. Dazu gelangt man einerseits durch Verwendung einer Manometerflüssigkeit von möglichst geringem spezifischen Gewicht, andererseits durch Schräglegen des Manometers. Dabei vergrößert sich der Manometerausschlag umgekehrt proportional dem Sinus des Neigungswinkels. Bei der hier besprochenen Apparatur befand sich in den Manometerschenkeln Paraffinöl vom spez. Gewicht ca. 0,896. Dieses löst zwar eine beträchtliche Menge SO_2 auf, wird jedoch chemisch nicht angegriffen. Der Neigungswinkel gegen die Horizontale betrug 25°. Bei der Wahl des letzteren hat man zu beachten, daß bei zu geringer Neigung die Geschwindigkeit der Einstellung des Manometers infolge der hohen Viskosität des Paraffinöls eine zu kleine ist. Beide Strömungsmesser waren auf demselben Brett nebeneinander montiert. Ferner war dafür Sorge getragen, daß beide Kapillaren genau dieselbe „Leitfähigkeit" hatten, d. h. bei gleichen Druckdifferenzen auch gleiche Volumina Gas durchströmen ließen. Diese Forderung braucht jedoch nicht unbedingt erfüllt zu sein, man kann vielmehr beide Kapillaren gegeneinander eichen; doch wird bei Gleichheit der Kapillaren eine Vereinfachung bei der rechnerischen Auswertung der Messungsergebnisse erzielt. Der Radius zweier Kapillaren von annähernd gleichem Querschnitt wurde durch mehrmaliges Auswägen mit Quecksilber sorgfältig bestimmt, nachdem vorher die Konstanz des Radius über das gewünschte Längenintervall hinweg durch Verschiebung eines Quecksilberfadens in der Kapillare und Beobachtung seiner Länge geprüft war. Hierauf wurden die Längen beider Kapillaren so bemessen, daß das Verhältnis $\frac{r^4}{l}$ bei beiden genau gleich war. Damit das SO_2 beim Durchströmen beider Kapillaren dieselbe Temperatur hatte (Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur), befand sich unmittelbar vor jeder Kapillare ein kleiner Thermostat (in der Figur nicht gezeichnet). Die Empfindlichkeit der Strömungsmesser wird durch folgende Zahlen charakterisiert: Bei einer am Manometer abgelesenen Niveaudifferenz von 1 cm strömten in einer Stunde ca. 8 ccm SO_2 durch die Kapillare.

Betreffs weiterer Einzelheiten sei noch erwähnt, daß S_1 und S_2 Kugelschliffe sind, die gestatten, den zwischen S_1 und S_2 gelegenen Teil der Apparatur zwecks Ein- und Ausbau von Bodenkörper aus der übrigen Apparatur herauszunehmen. Sämtliche Apparaturteile waren sorgfältig miteinander verschmolzen, nur die beiden Kapillaren K_1 und K_2 waren mittels Kautschukschläuchen angesetzt. Zur Einführung des SO_2-Gases in das Reaktionsrohr R dienten zwei Glasschliffe, die mittels Hochvakuumkitt abgedichtet waren.

Das der Bombe entnommene SO_2 war vorher selbstverständlich auf Reinheit geprüft worden. Vor der Inbetriebnahme mußte jeder Luftrest aus der Apparatur entfernt werden. Zu dem Zwecke wurde die gesamte Apparatur evakuiert, hierauf Hahn 7 und Hahn 3 geschlossen, Dreiwegehahn 1 geöffnet und nunmehr durch vorsichtiges Oeffnen von Hahn 3 SO_2 in die Apparatur gelassen. Dieses Verfahren wurde noch zweimal wiederholt, sodaß die Gewähr gegeben war, daß jede Spur fremden Gases aus der Apparatur entfernt war. Erst dann wurde das Einfüllen von Paraffinöl durch die am unteren Ende der Manometerrohre befindlichen Hähne bewerkstelligt. Da das Paraffinöl ziemlich beträchtliche Mengen SO_2 absorbiert, was unter merklicher Volumenvergrößerung und Aenderung des spez. Gewichtes erfolgt, blieb die Apparatur einige Zeit mit einem kleinen SO_2-Ueberdruck sich selbst überlassen, bis keine Aenderung des Meniskus in den Manometerschenkeln mehr zu beobachten war.

Die Erhitzung des Bodenkörpers auf die Versuchstemperatur geschah stets im Vakuum; dabei war der zwischen Hahn 7 und Dreiwegehahn 8 befindliche Raum evakuiert. Das Auspumpen erfolgte mittels einer Quecksilberdampfstrahlpumpe; als Vorvakuum diente eine gewöhnliche Wasserstrahlpumpe. Zwischen Hahn 7 und Dreiwegehahn 6 befand sich ein abgekürztes Manometer, wodurch jederzeit eine Kontrolle des im Reaktionsraum herrschenden Vakuums möglich war. Eine unangenehme Erscheinung ist die leichte Angreifbarkeit des Hahnfettes durch Schwefeldioxyd, was besonders an den Dreiwegehähnen 6 und 8 wegen der verhältnismäßig kleinen Schliffflächen zwischen den Hahnbohrungen zu Undichtigkeiten führt. Zur Erzielung völliger

Dichtigkeit war vor dem Dreiwegehahn 6 noch ein gewöhnlicher Leyboldhahn 5 eingeschaltet, während Dreiwegehahn 8 aus dem gleichen Grunde besonders groß gewählt wurde.

Die Messung der Temperatur geschah mit einem Platin-Platinrhodiumthermoelement, dessen Lötstelle sich außen am Reaktionsrohr, und zwar genau in der Mitte, befand. Der zur Heizung des Ubbelohdeofens erforderliche Strom wurde dem städtischen Gleichstromnetz entnommen. Zwei parallelgeschaltete Eisenwasserstoffwiderstände dienten zum Ausgleich der oft recht starken Schwankungen in der Netzspannung. Die Versuche wurden stets zu einer Tageszeit ausgeführt, in der die relativ beste Konstanz der Netzspannung herrschte (nachmittags 3—5 Uhr). Es war so möglich, selbst bei Temperaturen über 1000°, während der Versuchsdauer von 1—2 Stunden die Temperatur auf 1—2° konstant zu halten.

Diese Angaben über die Apparatur dürften zum Verständnis des Folgenden hinreichend sein.

Es sollen jetzt die in der Apparatur sich abspielenden Strömungsvorgänge näher besprochen werden. Es sei zunächst angenommen, im Reaktionsrohr sei kein Bodenkörper vorhanden; ferner sollen beide Kapillaren denselben Strömungswiderstand haben, eine Voraussetzung, die, wie oben schon erwähnt, weitgehend erfüllt war. Im Reaktionsraum möge anfangs etwa Atmosphärendruck herrschen. Bringen wir jetzt das im „Puffer" befindliche Gas auf einen konstanten Ueberdruck, so wird durch die Kapillare K_1 Gas in den Reaktionsraum strömen und dort eine Druckerhöhung hervorrufen. Infolgedessen strömt jetzt auch Gas durch die Kapillare K_2 in die Atmosphäre ab, jedoch wegen der geringen Druckdifferenz weniger, als durch K_1 hinzuströmt. Es kommt schließlich zu einem stationären Zustand, d. h. es strömt durch die erste Kapillare genau dieselbe Gewichtsmenge SO_2 in den Reaktionsraum ein, die ihn durch die zweite Kapillare wieder verläßt. Erkennbar ist dieser Zustand an der konstanten Einstellung der beiden Manometer. Wie verteilt sich nun die gesamte, zwischen „Puffer" und Atmosphäre herrschende Druckdifferenz auf die an beiden Manometern abgelesenen Niveaudifferenzen?

Es ist keineswegs so, daß beide Manometer bei genau gleichen Kapillaren dieselbe Niveaudifferenz anzeigen; der

Druck im Reaktionsraum ist also nicht der Mittelwert zwischen dem konstanten Ueberdruck und dem äußeren Atmosphärendruck. Dies rührt daher, daß die Formel von Poiseuille für das Gasvolumen gilt, nicht für die Gasmenge. Eine bestimmte Gewichtsmenge SO_2 hat im Reaktionsraum ein größeres Volumen als im „Puffer". Es ist daher einleuchtend, daß die gleiche Gewichtsmenge SO_2 zum Durchströmen von Kapillare K_1 eine geringere Druckdifferenz benötigt, als zum Durchströmen der zweiten Kapillare in der gleichen Zeit.*) Der Druck im Reaktionsraum wird also nach Erreichung des stationären Zustandes näher beim konstanten Ueberdruck als beim äußeren Atmosphärendruck liegen. Für gegebenen Ueberdruck läßt sich die Verteilung des gesamten Druckgefälles auf die beiden Manometer leicht berechnen. Darauf will ich hier jedoch nicht näher eingehen; es sei nur erwähnt, daß bei den weiter unten besprochenen Messungen fast stets mit solchen Ueberdrucken gearbeitet wurde (H_2SO_4-Säule im Druckregler bis zu 12 cm), daß der Unterschied der Niveaudifferenzen vernachlässigt werden konnte. Wurde jedoch diese Grenze überschritten, so mußte bei der am Manometer II abgelesenen Druckdifferenz eine Korrektion angebracht werden, um bei der rechnerischen Auswertung der Messungsergebnisse die durch Manometer II strömende Menge SO_2-Gas mit der durch den ersten Strömungsmesser hinzuströmenden vergleichen zu können.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, wie man rasch die völlige Uebereinstimmung der Strömungswiderstände der beiden Kapillaren nachweisen kann. Man braucht zu dem Zwecke nur die beiden Kapillaren miteinander zu vertauschen; es muß dann bei gleichem Ueberdruck auch die Verteilung des Druckgefälles auf die beiden Manometer die gleiche sein wie vorher.

Das Einspielen der Apparatur auf den stationären Strömungszustand erfordert eine gewisse Zeit. Diese ist um so kleiner, je kleiner der Reaktionsraum, je geringer der Widerstand der Kapillaren und je höher die Temperatur im Reaktionsraum ist. Durch Einlegen von Füllstäben in das Reaktionsrohr und die mit ihm verbundenen Glasschliffe, ferner durch Verwendung möglichst kurzer und enger Glasverbindungen wurde der Reaktionsraum möglichst klein gehalten. Beim Aussuchen der geeigneten Kapillaren hat man

*) Der Koeffizient der inneren Reibung ist bei Gasen nicht vom Druck abhängig.

natürlich in erster Linie die Erzielung kleiner Strömungsgeschwindigkeiten im Auge zu behalten und ist dadurch in gewisser Hinsicht beschränkt. Die für meine Zwecke günstigste Bemessung der Kapillaren konnte infolgedessen erst im Laufe der Zeit durch eine Reihe von Versuchen ermittelt werden. Uebrigens hat man auch zu bedenken, daß zu Beginn eines Strömungsversuches das im rechten Schenkel des ersten Manometers hochsteigende Paraffinöl eine gewisse Menge Gas vor sich her in den Reaktionsraum hineinschiebt und dadurch schon in letzterem eine Druckeinstellung hervorbringt, die nahe bei der endgültigen Einstellung liegt. Bei vorliegender Apparatur betrug die Zeit vom Beginn der SO_2-Strömung bis zur endgültigen Einstellung ca. 3—4 Minuten.

Wir wollen uns jetzt weiter überlegen, was sich abspielt, wenn im Reaktionsraum ein auf bestimmte Temperatur erhitzter, reaktionsfähiger Bodenkörper vorhanden ist. Der Gang eines Versuches ist folgender. Zunächst herrscht im Reaktionsraum noch Vakuum. Wir öffnen jetzt Hahn 4, der in eine zur Kapillaren K_1 parallel liegenden Rohrleitung eingeschaltet ist, hierauf Hahn 5 und schließlich vorsichtig Dreiwegehahn 6. Nach einigen Minuten wird Hahn 4 wieder geschlossen, durch Dreiwegehahn 8 die Verbindung mit dem zweiten Strömungsmesser hergestellt und Hahn 10 geöffnet. Nach einiger Zeit wird wieder ein stationärer Zustand erreicht. Eine gewisse, konstante Menge SO_2 strömt in den Reaktionsraum ein und eine kleinere, ebenfalls konstante Menge verläßt ihn wieder. Die Differenz beider ist die vom Bodenkörper in der Zeiteinheit verschluckte Menge. Das gesamte Druckgefälle verteilt sich auf die beiden Manometer so, daß der Druck im Reaktionsraum jetzt näher dem Atmosphärendruck ist, als wenn kein Bodenkörper vorhanden wäre. Der bei der Reaktion entstehende Schwefeldampf geht im Verlaufe der Strömung zu dem einen Ende des Reaktionsrohres hin zunächst in Polymere des SO_2-Moleküls über und kondensiert sich schließlich im kälteren Rohrende, sodaß am Schluß wieder reines SO_2 ausströmt. Während des stationären Zustandes ist die in der Zeiteinheit durch Kapillare K_2 strömende SO_2-Menge gleich derjenigen, die zusammen mit Schwefeldampf am Ende des mit Bodenkörper gefüllten Schiffchens in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Reaktionsrohres strömt. Die Berechnung der Partialdrucke der beiden Bestandteile der Gasphase stützt sich auf die Ueberlegung, daß der Partialdruck des

Schwefeldioxyds sich zum Gesamtdrucke verhält wie die Menge strömenden Schwefeldioxydgases zum gesamten strömenden Gase. Um die Menge des letzteren angeben zu können, muß die Größe des Schwefelmoleküls bekannt sein. Durch Arbeiten von Preuner und Schupp[6]) ist gezeigt worden, daß im Temperaturintervall von 800 –1200° und bei Drucken nicht über 1 Atmosphäre stets nur S_2-Moleküle im Schwefeldampf vorhanden sind. Diese Bedingungen waren bei meinen Versuchen immer erfüllt.

Wir wollen annehmen: durch Strömungsmesser I strömen in der Zeiteinheit v_1 ccm SO_2 in den Reaktionsraum ein, während ihn gleichzeitig v_2 ccm wieder verlassen. Dann verschluckt der Bodenkörper in 1 sec $v_1 - v_2$ ccm SO_2, und dafür entstehen $\frac{v_1 - v_2}{2}$ ccm S_2 zufolge der Reaktionsgleichung. Es strömen jetzt also nach Verlassen der Reaktionszone $v_2 + \frac{v_1 - v_2}{2} = \frac{v_1 + v_2}{2}$ ccm Gas durch den Rohrquerschnitt. (In Wirklichkeit müßte ich statt mit ccm mit Gewichtsmengen oder mit Molen rechnen, da in der Mitte des Rohres eine andere Temperatur herrscht als in den beiden Strömungsmessern. Doch ist das, wie leicht einzusehen, ohne Einfluß auf das Rechnungsergebnis.) Ist P der im Reaktionsraum herrschende Gesamtdruck, so gilt offenbar für die Partialdrucke:

$$P_{SO_2} = \frac{v_2}{\frac{v_1 + v_2}{2}} \cdot P = \frac{2\,v_2}{v_1 + v_2}\,P;$$

$$P_{S_2} = \frac{\frac{v_1 - v_2}{2}}{\frac{v_1 + v_2}{2}}\,P = \frac{v_1 - v_2}{v_1 + v_2}\,P;$$

Da die Strömungsgeschwindigkeiten v_1 und v_2 den an beiden Manometern abgelesenen Niveaudifferenzen proportional sind, kann ich in den Formeln v_1 und v_2 durch diese ersetzen, denn der Proportionalitätsfaktor hebt sich heraus. Man ist also der Notwendigkeit enthoben, die Kapillaren genau auf absolute Strömungsgeschwindigkeit eichen zu

[6]) G. Preuner u. W. Schupp, Z. phys. Chem. 68 (1910), 129. G. Preuner u. J. Brockmöller, Z. phys. Chem. 81 (1912), 129.

müssen; es braucht ja nur das Verhältnis der ein- und ausströmenden SO_2-Mengen bekannt zu sein. Ueber etwaige Korrektionen an der am 2. Manometer abgelesenen Druckdifferenz ist bereits früher das Nötige gesagt worden.

Die in den einzelnen Teilen des Reaktionsrohres stattfindenden Strömungsvorgänge mögen durch folgendes Bild illustriert werden. In nachstehender Figur 2 sei ein mit drei Abzweigungen versehenes Rohr dargestellt. Von links her strömen pro sec. v_1 ccm Gas durch den Rohrquerschnitt; durch die erste untere Abzweigung sollen $v_1 - v_2$ ccm abströmen, während durch die obere $\frac{v_1 - v_2}{2}$ ccm hereinströmen. Im mittleren Teil des Rohres gehen dann pro sec. noch $\frac{v_1 + v_2}{2}$ ccm Gas durch den Querschnitt. Es soll hierdurch die Absorption von SO_2-Gas durch den Bodenkörper und die Entstehung der Hälfte des absorbierten Volumens an Schwefeldampf angedeutet werden.

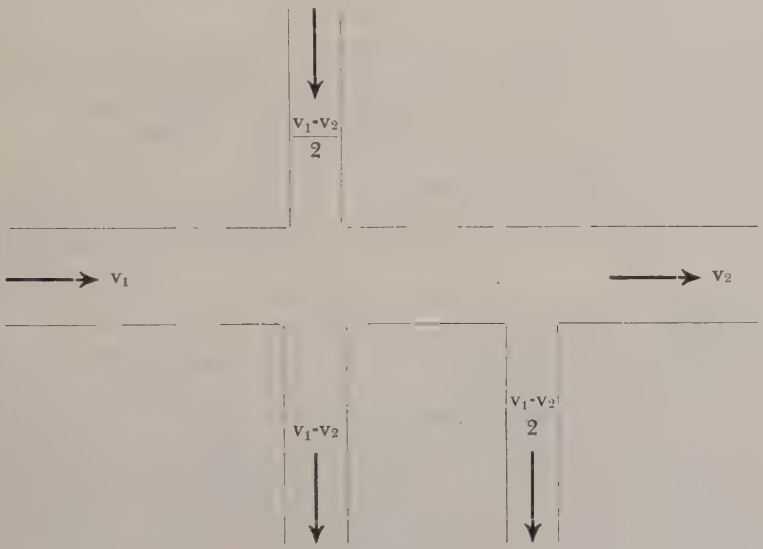

Fig. 2.

Schließlich gehen durch die zweite Abzweigung noch $\frac{v_1 - v_2}{2}$ ccm Gas, was der Kondensation des Schwefeldampfes in den kühleren Rohrteilen entspricht.

Bei der Aufstellung der Berechnungsformeln ist die stillschweigende Annahme gemacht worden, daß sich im Reaktionsrohr nur Strömungsvorgänge im Sinne einer von links nach rechts fortschreitenden Bewegung abspielen. Diese Voraussetzung ist jedoch in Wirklichkeit nicht erfüllt. Der über dem Bodenkörper stehende Schwefeldampf hat vielmehr das Bestreben, nach beiden Rohrenden hin zu diffundieren. Dabei überlagert sich diese Diffusion der Strömungsbewegung der Gase. Die Größe der Diffusion, d. h. die Menge des pro Zeiteinheit durch den Rohrquerschnitt tretenden Schwefeldampfes ist nach dem bekannten Fick'schen Gesetz proportional dem an der betreffenden Stelle herrschenden Gefälle des Schwefeldampfdruckes, also $\frac{d\ Ps_2}{dx}$, wenn x die Richtung der Achse des Reaktionsrohres bedeutet, und weiterhin proportional dem Rohrquerschnitt. Man kann daher die Diffusion auf ein Minimum beschränken, indem man etwa zu beiden Seiten des mit Bodenkörper gefüllten Schiffchens Füllstäbe in das Reaktionsrohr einlegt, die den Rohrquerschnitt voll ausfüllen und innen mit einer kapillaren Durchbohrung versehen sind. Letztere darf sich natürlich nur im Bereich hoher Temperaturen befinden, damit keine Verstopfung durch kondensierten Schwefel eintritt. Leider standen mir derartige Füllstäbe nicht zur Verfügung, diese ließen vielmehr zu beiden Seiten des Schiffchens noch einen beträchtlichen Teil des Rohrquerschnitts frei. Glücklicherweise ist man jedoch in der Lage, die Menge des diffundierenden Schwefels zu bestimmen und ihr bei der Aufstellung der Formeln für die Partialdrucke Rechnung zu tragen. Dies geschieht auf folgende einfache Weise. Nachdem man zu Beginn eines Versuches SO_2 in den Reaktionsraum hat einströmen lassen und einige Zeit (etwa 5 Min.) gewartet hat, um dem Gase Gelegenheit zu geben, sich mit dem Bodenkörper ins Gleichgewicht zu setzen, schließt man Hahn 4, läßt jedoch den Reaktionsraum zunächst noch gegen Strömungsmesser II hin abgesperrt. Während bisher im „Puffer" und Reaktionsraum gleicher Druck geherrscht hatte, kommt es jetzt in letzterem zu einer Druckverminderung, weil sich ja dauernd Schwefeldampf an den kälteren Rohrenden kondensiert und dafür SO_2 vom Bodenkörper verbraucht wird. Es strömt daher durch die Kapillare K_1 SO_2 in den Reaktionsraum ein. Allmählich (bei meinen Versuchen dauerte es etwa 10—15 Min.) bildet sich eine

konstante Druckdifferenz zwischen „Puffer“ und Reaktionsraum aus, es strömt jetzt also dauernd pro Zeiteinheit eine bestimmte Menge SO_2 in den Reaktionsraum ein. Diese entspricht genau derjenigen S_2-Menge, die sich fortwährend in den kälteren Rohrenden niederschlägt. Es sei z. B. bei einem solchen Versuch v_3 ccm die Menge des pro sec. in den Reaktionsraum einströmenden Schwefeldioxyds. Dann ist also $v_3/2$ die Menge des in der gleichen Zeit fortdiffundierenden Schwefels. Es war nun bei meinen Versuchen dafür Sorge getragen, daß zu beiden Seiten des Schiffchens Füllstäbe mit genau gleichem Querschnitt lagen, der Rohrquerschnitt also auch der gleiche war. Es wird daher die Diffusion nach beiden Seiten hin gleich stark sein, also werden an den beiden Enden des Schiffchens $v_3/4$ ccm Schwefeldampf pro sec. durch den Rohrquerschnitt treten. Berücksichtigt man dies, so erhalten die Berechnungsformeln für die Partialdrucke jetzt folgende Gestalt:

$$P_{SO_2} = \frac{2\,v_2}{v_1 + v_2 - v_3/2}\,P; \qquad P_{S_2} = \frac{v_1 + v_2 - v_3/2}{v_1 + v_2 - v_3/2}\,P.$$

Wie man erkennt, ist der Einfluß der Diffusion auf die Berechnungsformeln besonders groß bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten, also auch kleinen Werten von v_1 und v_2. Hier würde man ohne Berücksichtigung der Diffusion zu gänzlich falschen Resultaten gelangen. In untenstehender Fig. 3 ist die Abhängigkeit des Diffusionseffektes von der Temperatur und damit vom Partialdruck des Schwefeldampfes erkennbar.

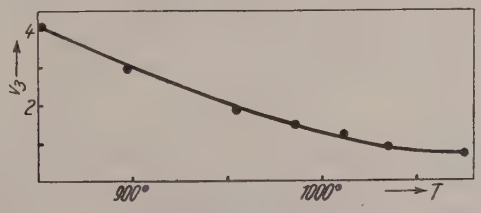

Fig. 3.

Es muß noch betont werden, daß die beschriebene Methode zur Bestimmung der Größe der Diffusion und deren Verwertung bei der Aufstellung der Berechnungsformeln der Partialdrucke nicht ohne weiteres anwendbar wäre, wenn eine Abhängigkeit des Schwefeldampfdrucks

von der Strömungsgeschwindigkeit bestünde; denn obige Methode arbeitet ja bei ruhendem Gase, und der hierbei gefundene Wert für die Diffusion wird in den Formeln einfach gleich dem für strömendes Gas geltenden Wert gesetzt. (Die Strömungsbewegung des Gases an sich ist natürlich ohne Einfluß auf die Diffusion, da beide Bewegungen sich einander überlagern.) Tatsächlich besteht aber eine solche Abhängigkeit, wie hier schon vorweggenommen sei, nicht.

Der Bodenkörper.

Da ursprünglich beabsichtigt war, das Gleichgewicht für die mit BaS analog verlaufende Reaktion zu untersuchen, weil man hier ein der Messung bequemer zugängliches Verhältnis SO_2/S_2 vermutete, wurden Versuche zur Herstellung eines als Bodenkörper geeigneten Sulfides auch zunächst auf BaS angewandt. Die übliche Methode durch Reduktion von Sulfat mit Kohle ist hier natürlich nicht brauchbar, da für die Messungen ein ganz besonders reines Präparat zur Verfügung stehen muß. Versuche, $BaSO_4$ durch Reduktion mit CO bei 800—900° in BaS überzuführen, hatten nicht den gewünschten Erfolg, da hierbei stets das Auftreten einer geringen Menge elementaren Schwefels festgestellt wurde. Eine plausible Erklärung dafür vermag ich nicht zu geben, denn für absolute Trockenheit sowohl des CO-Gases als auch des Sulfates und der Apparatur war genügend gesorgt. Auch bei Reduktionsversuchen mit völlig trockenem Wasserstoff wurde stets Schwefelabscheidung beobachtet; in den abziehenden Gasen befand sich eine geringe Menge Schwefelwasserstoff. Hier reagiert das bei der Reduktion entstehende Wasser mit dem Sulfid unter Bildung von H_2S, der dann in der Hitze teilweise zerfällt. Außerdem geht die Reduktion nur langsam vor sich und ist nie quantitativ. Es wurde die Feststellung gemacht, daß mäßig geglühtes $BaSO_4$ sich ganz erheblich leichter reduzieren läßt als stark geglühtes. So kann man 2—3 g schwach geglühtes $BaSO_4$ in 15—20 Std. größtenteils reduzieren, während dies bei stark geglühtem in 100 Std. kaum gelingt. Analysen ergaben, daß der Bodenkörper bei möglichst weit getriebener Reduktion ca. 5 % Oxyd enthielt. Versuche mit $CaSO_4$ hatten ein ähnliches Ergebnis.

Das Ziel, einen für meine Zwecke genügend reinen Bodenkörper zu gewinnen, wurde schließlich erreicht nach

einer schon vor 70 Jahren von Schöne[7]) ausgearbeiteten Methode: Man leitet bei 800—1000° über das betreffende Erdalkalikarbonat CO_2, das mit CS_2-Dampf beladen ist. Derartige von mir mit $CaCO_3$ ausgeführte Versuche hatten vorzügliche Ergebnisse; 1—3 g $CaCO_3$ lassen sich in etwa 5—6 Std. quantitativ in CaS überführen. Nachstehend seien einige Zahlen gegeben:

1.) Einwage an $CaCO_3$: 0,8904 g
theoretisch zu erwartende Menge CaS: 0,6419 g
gefunden: 0,6413 g

2.) Einwage an $CaCO_3$: 2,0386 g
theoretisch: 1,4696 g
gefunden: 1,4705 g

3.) Einwage an $CaCO_3$: 2,1457 g
theoretisch: 1,5468 g
gefunden: 1,5463 g

Das erhaltene CaS war von weißer Farbe mit einem Stich ins rötlich Graue und war trotz der hohen Temperatur völlig ungesintert.

Mit $BaCO_3$ und $SrCO_3$ wurden ähnlich günstige Resultate erzielt, doch waren die erhaltenen Sulfide etwas dunkler gefärbt und stärker gesintert.

Versuchsergebnisse.

Ein Nachteil aller bisher gebräuchlichen dynamischen Methoden zur Ermittlung von Gleichgewichtslagen besteht darin, daß man keine Kontrolle darüber hat, ob das hinter der Reaktionszone analysierte Gasgemenge das ganze Zeitintervall hindurch, während dessen es den Bodenkörper überstreicht, dauernd dieselbe Zusammensetzung hat. Man findet so vielmehr einen Mittelwert der Zusammensetzung über das betr. Zeitintervall hinweg. Abnahme der Reaktionsfähigkeit des Bodenkörpers und dadurch bedingte Verzögerung in der Gleichgewichtseinstellung können erst durch mehrere hintereinander ausgeführte Versuche festgestellt werden. Die hier beschriebene Methode dagegen setzt uns in den Stand, den Verlauf der Reaktion dauernd zu verfolgen; ja man könnte bei Ausschaltung des Diffusionseffektes in der oben beschriebenen Weise sogar in jedem beliebigen Augenblicke die Zusammensetzung des den Bodenkörper verlassenden Gases angeben, auch bei dauernder

[7]) E. Schöne, Pogg. 112, 194 (1861).

Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Man braucht ja zu dem Zwecke nur in einem bestimmten Zeitmoment an den beiden Manometern die Niveaudifferenz abzulesen, wobei natürlich vorausgesetzt ist, daß die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit nicht so rapide erfolgt, daß die Einstellung der Manometer ihr nicht genügend rasch folgen kann. Dieser Fall dürfte aber praktisch kaum eintreten.

Bei den von mir angestellten Versuchen zeigte sich nun, daß die mit dem Bodenkörper in der Zeiteinheit sich umsetzende SO_2-Menge eine gewisse Zeit vollkommen konstant ist. Es tritt dann plötzlich eine rasche Abnahme derselben ein; schließlich erreicht die mit dem Bodenkörper reagierende SO_2-Menge einen sehr kleinen Wert und nimmt langsam auf Null ab. Die einleuchtendste Erklärung für diesen Sachverhalt scheint mir folgende zu sein. Nachdem man SO_2 in den Reaktionsraum hineingelassen hat, erreicht das Verhältnis der Partialdrucke Pso_2 Ps_2 über dem Bodenkörper allmählich einen Wert, der dem Gleichgewicht entspricht. Infolge der im Rohr herrschenden Strömung wird diese mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht stehende Gaszone, unterhalb welcher kein Verbrauch an Sulfid mehr stattfindet, vom Bodenkörper fortgeschoben. Dafür strömt von vorn ein Gas auf den Bodenkörper, das zwar kein reines SO_2 mehr ist, sondern infolge der Diffusion schon etwas Schwefeldampf enthält, dessen Partialdruck aber noch kleiner ist als der dem Gleichgewicht entsprechende. Dieses Gas setzt sich nun mit dem Bodenkörper ins Gleichgewicht, und zwar schon ehe es den ganzen Bodenkörper überstrichen hat. Das nun im Gleichgewicht stehende Gas verbraucht beim weiteren Ueberstreichen keinen Bodenkörper mehr. Es reagiert also zunächst nur der im vorderen Teil des Schiffchens befindliche Teil des Bodenkörpers. Dieser wird allmählich in seiner Reaktionsfähigkeit nachlassen, weil die oberen Schichten verbraucht werden und die tiefer liegenden nur langsam mit dem Gas reagieren; es werden daher die mit dem Gase in Wechselwirkung tretenden Teile des Bodenkörpers sich schließlich über das ganze Schiffchen erstrecken. Erst von dem Augenblick an, in dem sich die über dem Bodenkörper lagernde Gaszone nicht mehr im Gleichgewicht befindet, tritt infolge der stetig sich vermindernden Reaktionsfähigkeit des Bodenkörpers eine Abnahme der pro Zeiteinheit reagierenden SO_2-Menge ein. Daß während des Zeitintervalls

mit konstanter SO_2-Absorption tatsächlich das volle Gleichgewicht in der über dem Bodenkörper liegenden Gasphase erreicht ist, geht daraus hervor, daß bei einer Reihe verschiedener Strömungsgeschwindigkeiten stets derselbe Wert für die Partialdrucke der beiden Bestandteile der Gasphase gefunden wurde. Je kleinere Strömungsgeschwindigkeiten zur Anwendung kommen, je geringer ferner der Partialdruck des Schwefeldampfes im Zustande des Gleichgewichts ist, desto langsamer wird sich der Bodenkörper verbrauchen, desto länger auch der konstante Verbrauch von SO_2 anhalten. So ergab sich bei Versuchen mit CaS, daß man bei Temperaturen über 1000° (Ps_2 100 mm Hg) und kleinen Strömungsgeschwindigkeiten (etwa 50 — 100 ccm SO_2 / Std.) die Reaktionsgeschwindigkeit stundenlang konstant halten kann.

Zur Veranschaulichung habe ich in den untenstehenden Fig. 4 —5 einige „Abbaukurven" beigelegt. Dieselben stellen die vom Bodenkörper in 1 sec. verbrauchte SO_2-Menge

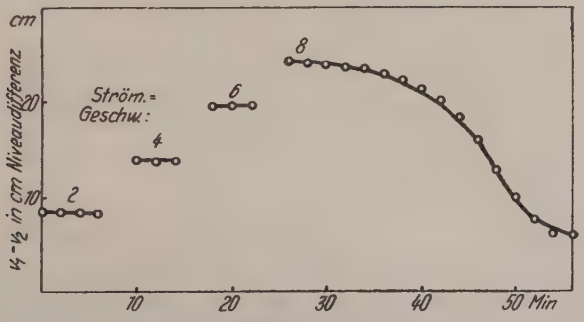

Fig. 4.

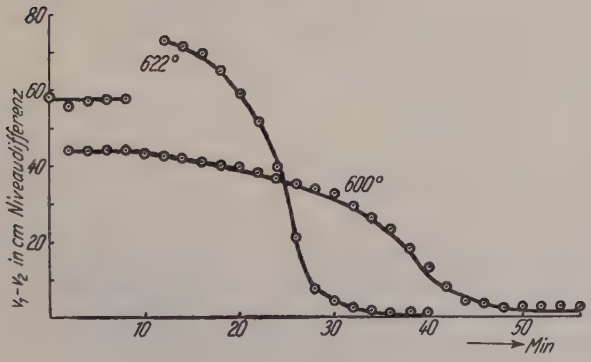

Fig. 5.

in Abhängigkeit von der Zeit dar. In Fig. 4 ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei 4 verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten dargestellt. Die Abnahme derselben ist hier von der 26. Minute an erkennbar. Die zwischen den einzelnen Kurvenstücken liegenden Zeitdauern von 4 Minuten wurden zur konstanten Einstellung der Manometer nach jedesmaliger Einschaltung einer neuen Strömungsgeschwindigkeit benötigt. Die einzelnen Strömungsgeschwindigkeiten sind in den Figuren charakterisiert durch die Höhe der H_2SO_4-Säule im Druckregler. Arbeitet man bei verhältnismäßig hohen Strömungsgeschwindigkeiten sowie bei niedrigen Temperaturen, bei denen fast nur Schwefeldampf in der Gasphase vorhanden ist (noch dazu in Form von Polymeren des S_2-Moleküls) und die Gleichgewichtseinstellung sowieso eine langsame ist, so wird das Gas beim Ueberstreichen des Bodenkörpers die Gleichgewichtslage nicht erreichen; demnach ist auch kein ausgesprochen horizontaler Teil der Abbaukurve zu erwarten. Bei den Kurven Fig. 5 ist dies deutlich zu erkennen (beziehen sich auf BaS). Besonders stark ist der plötzliche Abfall bei 622° (hohe Strömungsgeschwindigkeit!). Als vielleicht nicht uninteressante Beobachtung möchte ich hier erwähnen, daß bei allen BaS-Bodenkörpern die Abbaukurve erst kurz vor Erreichung der Reaktionsgeschwindigkeit Null in einen sanfteren Verlauf umbiegt, während dies bei CaS schon bei erheblich höheren Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgt; hier nähert sich die Kurve schließlich in sanft abfallendem, fast horizontalen Verlauf der Null-Achse.

Ich komme jetzt zur Besprechung der eigentlichen, mit CaS, SrS und BaS ausgeführten Messungen. Jeder einzelne Versuch erfordert natürlich den Einbau eines frischen Bodenkörpers. Dieser wird solange im Vakuum erhitzt, bis jede Spur fremden noch adsorbierten Gases durch Auspumpen entfernt ist. Ein gewisser Uebelstand ist die leichte Angreifbarkeit der Erdalkalisulfide, besonders des BaS, durch Luftfeuchtigkeit, deren Anwesenheit sich beim Einbau wenigstens für kurze Zeit nicht vermeiden läßt. Doch dürften die geringen Spuren dabei gebildeten Oxyds keinen merklichen Einfluß auf die Gleichgewichtseinstellung haben, zumal man zu bedenken hat, daß bei den in Betracht kommenden Temperaturen das Oxyd äußerst gierig SO_2 schluckt unter Bildung von Sulfid und Sulfat. Jeder einzelne Meßversuch spielte sich in der Weise ab, daß nach der Aufgabe des SO_2 zunächst der Diffusionseffekt gemessen

wurde. Hierauf wurde eine kleine Strömungsgeschwindigkeit eingeschaltet, entsprechend einer H_2SO_4-Säule im Druckregler von 2 cm, und die konstante Einstellung der Manometer abgewartet. Die Ablesung der Manometer geschah dabei alle 2 Minuten. Hierauf wurden nacheinander höhere Strömungsgeschwindigkeiten entsprechend H_2SO_4-Säulen von 4, 6, 8, 12 cm und evtl. noch höher eingeschaltet. Bei einigen Temperaturen wurde dann diese Skala von Strömungsgeschwindigkeiten zur Kontrolle nochmals von unten herauf durchgemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Messungen mit CaS.

cm H_2SO_4-Säule im Druckregler	v_1	v_2	Ber. Partialdruck P_{S_2} in Atm.
Temperatur 851°. $v_3 = 4{,}1$			
2	8,30	2,20	0,4793
4	15,00	5,10	0,4349
6	21,50	8,00	0,4171
8	27,90	11,30	0,3917
Extrapolierter Wert für P_{S_2} : 0,461 Atm. = 350 mm Hg.			
Temperatur 897°. $v_3 = 3{,}0$			
2	7,15	2,85	0,3294
4	13,15	6,20	0,3053
6	19,55	9,45	0,3127
8	26,25	13,00	0,3113
Mittelwert für P_{S_2} : 0, 3147 Atm. = 239,1 mm Hg			

cm H_2SO_4-Säule im Druckregler	v_1	v_2	Berechneter Partialdruck P_{S_2} in Atm.	v_1	v_2	Berechneter Partialdruck P_{S_2} in Atm.
Temperatur 955°. $v_3 = 1{,}9$						
2	6,45	3,80	0,1828	6,60	3,90	0,1832
4	—	—	—	12,00	7,90	0,1662
6	17,80	12,10	0,1641	18,00	12,20	0,1658
8	23,60	15,90	0,1751	23,45	15,75	0,1765
12	37,70	23,50	0,1790	34,80	23,70	0,1764
Mittelwert für P_{S_2} : 0,1743 Atm. = 132,5 mm Hg						
Temperatur 986°. $v_3 = 1{,}5$						
2	5,80	3,90	0,1285			
4	11,40	8,30	0,1240			
6	16,80	12,60	0,1204			
8	22,60	16,85	0,1292			
12	33,35	25,00	0,1319			
Mittelwert für P_{S_2} : 0,1268 Atm. = 96,37 mm Hg						

Temperatur 1035°. $v_3 = 0{,}9$

2	5,95	4,65	0,08374	5,70	4,50	0,07692
4	10,85	8,95	0,07493	11,05	9,25	0,06801
6	15,70	13,30	0,06830	16,35	13,65	0,07614
8	21,00	17,95	0,06675	21,00	17,75	0,07451
12	30,95	26,50	0,07018	—	—	—

Mittelwert für P_{S_2} : 0,07327 Atm. = 55,7 mm Hg

Temperatur 1075°. $v_3 = 0{,}7$

2	5,55	4,65	0,05584	5,75	4,85	0,05366
4	10,65	9,35	0,04835	10,30	9,00	0,05013
6	15,85	14,05	0,04907	15,75	14,05	0,04584
8	20,95	18,60	0,05102	20,85	18,55	0,04994
12	30,85	27,35	0,05445	30,65	27,35	0,05117
16	41,15	36,60	0,05426	—	—	—
25	—	—	—	63,30	56,85	0,05101

Mittelwert für P_{S_2} : 0,05123 Atm. = 38,93 mm Hg

Vergleicht man in den Tabellen die für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten erhaltenen Ps_2-Werte miteinander, so erkennt man außer bei 851° keine deutliche Abhängigkeit der S_2-Drucke von der Strömungsgeschwindigkeit, wenn die Schwankungen im einzelnen auch oft ziemlich erheblich sind. Sämtliche Zahlenwerte scheinen vielmehr um einen Mittelwert zu schwanken. Auffällig ist, daß bei den H_2SO_4-Höhen 4 und 6 cm die Werte meist kleiner sind als bei 2 cm sowie bei 8 und 12 cm. Dies ist vielleicht auf eine konstante Fehlerquelle bei der Ablesung zurückzuführen; insbesondere wiesen die Schenkel der beiden Manometer eine verschieden starke Krümmung auf.

Bei der Temperatur 851° in der letzten Tabelle ist eine Abnahme des Schwefeldampfdruckes mit steigender Strömungsgeschwindigkeit festzustellen. Hier findet eben infolge des hohen Schwefeldampfdruckes ein rascher Verbrauch des Bodenkörpers statt; dazu mag noch kommen, daß wegen der tieferen Temperatur die Reaktionsfähigkeit des Bodenkörpers an sich geringer ist; vielleicht treten nur die oberen Schichten in Reaktion, die sich dann rasch verbrauchen. Der unter der Tabelle angegebene Wert 350 mm Hg wurde durch Extrapolation auf die Strömungsgeschwindigkeit Null ermittelt.

Die Reaktion $MeS + 2SO_2 \rightleftharpoons MeSO_4 + S_2$ ist außer bei den Erdalkalisulfiden auch noch für eine Anzahl anderer Metallsulfide bekannt. Leider läßt sich für die meisten dieser Sulfide die angegebene Methode nicht anwenden, da schon unterhalb 800° Zersetzung der entstehenden Sulfate in SO_3 und Oxyd eintritt. Für unsere Methode kamen nur noch SrS

und BaS in Betracht. Es war von vornherein zu erwarten, daß in der Reihe CaS, SrS, BaS mit zunehmendem Atomgewicht auch eine Steigerung des Schwefeldampfdruckes stattfinden würde, weil die Bildungswärme und Beständigkeit der entsprechenden Sulfate ebenfalls mit dem Atomgewicht zunimmt. Die Versuche haben diese Erwartung bestätigt. Nachstehend seien die Meßresultate angegeben.

Messungen mit SrS.

cm H_2SO_4-Säule im Druckregler	v_1	v_2	Ber. Partialdrucke P_{S_2} in Atm.	v_1	v_2	Ber. Partialdrucke P_{S_2} in Atm.
			Temperatur 964°. $v_3 = 4{,}6$			
2	8,30	2,00	0,5000			
4	15,00	4,70	0,4598			
6	22,25	7,25	0,4669			
8	30,35	10,15	0,4686			
	Mittelwert für P_{S_2}: 0,4738 Atm. = 360,1 mm Hg					
			Temperatur 1037°. $v_3 = 2{,}3$			
4	13,35	6,60	0,2979			
6	19,60	9,95	0,2993			
8	25,90	13,30	0,3009			
12	37,80	19,90	0,2962			
	Mittelwert für P_{S_2}: 0,2986 Atm. = 226,9 mm Hg					
			Temperatur 1110°. $v_3 = 1{,}6$			
2	6,50	4,20	0,1515	6,30	4,05	0,1518
4	11,65	8,25	0,1361	11,65	8,18	0,1403
6	17,20	12,25	0,1449	17,40	12,35	0,1468
8	22,80	16,15	0,1533	22,85	16,20	0,1529
12	33,85	24,10	0,1566	34,00	24,30	0,1548
	Mittelwert für P_{S_2}: 0,1489 Atm. = 113,2 mm Hg					

Messungen mit BaS.

cm H_2SO_4-Säule im Druckregler	v_1	v_2	Ber. Partialdrucke P_{S_2} in Atm.
	Temperatur 1082°. $v_3 = 5{,}4$		
2	8,90	1,90	0,5309
4	15,50	4,40	0,4884
6	22,95	6,90	0,4917
8	30,05	9,05	0,5027
	Mittelwert für P_{S_2}: 0,5034 Atm. = 382,6 mm Hg		
	Temperatur 1126°. $v_3 = 4{,}2$		
2	8,80	2,70	0,4255
4	14,65	5,45	0,3944
6	21,25	8,30	0,3953
8	27,95	11,05	0,4011
12	41,90	16,80	0,4064
	Mittelwert für P_{S_2}: 0,4045 Atm. = 307,5 mm Hg		

Leider konnten die Messungen mit SrS und besonders mit BaS nur innerhalb eines sehr beschränkten Temperaturintervalles durchgeführt werden; nach oben war die Grenze dieses Intervalles gegeben durch die Widerstandsfähigkeit des Ofens gegen hohe Temperaturen. Andererseits war bei tiefen Temperaturen der Partialdruck des Schwefeldampfes so hoch, daß infolge des raschen Verbrauchs des Bodenkörpers aus den früher erörterten Gründen keine genügend genaue Messung mehr möglich war.

In untenstehender Fig. 6 ist die Abhängigkeit des Schwefeldampfdruckes von der Temperatur graphisch dargestellt.

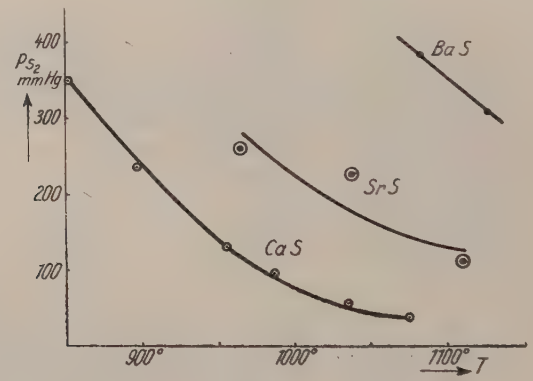

Fig. 6.

Durch die hier beschriebenen Messungen sind wir in der Lage, uns ein Bild über das Zustandsdiagramm des Systems Ca-S-O zu machen. Betreff phasentheoretischer Diskussion dieses Systems sei auf die Dissertation von Herrn K. Jordan [5]) verwiesen. Nachstehende Fig. 7 stellt das Zustandsdiagramm bei 850° dar. Die 3 Kurven 1, 2, 3 geben die Abhängigkeit des Gesamtdruckes von der Zusammensetzung der Gasphase bei folgenden bivarianten Gleichgewichten wieder:

$$4\,CaO + 6\,SO_2 \rightleftharpoons 4\,CaSO_4 + S_2 \quad (1)$$
$$4\,CaS + 2\,SO_2 \rightleftharpoons 4\,CaO + 3\,S_2 \quad (2)$$
$$CaS + 2\,SO_2 \rightleftharpoons CaSO_4 + S_2 \quad (3)$$

Im Punkte U schneiden sich alle drei Kurven; es ist dies der Univarianzpunkt, bei dem die drei Bodenkörper CaO,

[5]) K. Jordan, Dissertation, Münster 1928.

CaS, $CaSO_4$ nebeneinander beständig sind. Die zu U gehörige Druckordinate ist schon von Herrn K. Jordan bestimmt worden; die Ermittlung des zugehörigen Wertes für den Molenbruch des Schwefels war die eigentliche Aufgabe dieser Arbeit. Die Berechnung des zu U gehörigen Molenbruches des Schwefels geschieht mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes. Dieses lautet für die Reaktion (3):

$$K_p = \frac{(1-x)^2}{x} P;$$

dabei bedeutet x den Molenbruch des Schwefels, P den Gesamtdruck. Daraus ergibt sich:

$$x = \frac{2P + Kp}{2P} + \sqrt{\left(\frac{2P + Kp}{2P}\right)^2 - 1}.$$

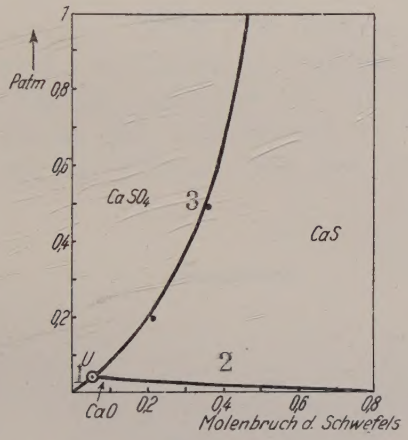

Fig. 7.

Der Wert für die Konstante Kp läßt sich durch Einsetzen der bei einer Messung erhaltenen Werte für x und P (in unserem Falle = 1 Atm.) in die obige Formel für Kp berechnen. Die Formel für x gestattet den gesamten Verlauf der Kurve 3 zu berechnen; man hat nur die betr. Werte für P einzusetzen. Aus der Kenntnis der Lage des Punktes U kann man ferner den Verlauf der Kurven 1 und 2 berechnen, indem man die für die Reaktion (1) bzw. (2) gültigen Massenwirkungsformeln benutzt.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die hier beschriebene Methode noch durchaus verbesserungsfähig ist; manche Mängel und Verbesserungsmöglichkeiten wurden erst im Laufe der Messungen erkannt. Sie läßt sich vielleicht unter Ausschaltung aller Fehlerquellen zu einer Präzisionsmethode entwickeln.

Bei der Durchführung vorliegender Arbeit hatte ich mich der materiellen Unterstützung seitens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu erfreuen, der ich auf diesem Wege meinen Dank aussprechen möchte.

Schließlich sei mir vergönnt, Herrn Geh. Reg. Rat Prof. Dr. R. Schenck, auf dessen Anregung hin ich diese Arbeit in Angriff nahm, für seine mannigfaltigen Hinweise und Ratschläge bei Durchführung derselben meinen ergebensten Dank abzustatten.

Lebenslauf.

Ich wurde geboren am 30. Juli 1905 zu Grüne bei Iserlohn als Sohn des Stellwerksmeisters Fritz Hammerschmidt. Nach sechsjährigen Besuch der Volksschulen zu Lasbeck und Wanne-Eickel wurde ich in die Quarta des Realgymnasiums zu Wanne-Eickel aufgenommen. Von Herbst 1919 an besuchte ich das Realgymnasium zu Altena i. Westf., wo ich am 3. März 1924 die Reifeprüfung ablegte. Hierauf war ich zunächst ein Jahr als Seilbahnarbeiter bei den Ver. Stahlwerken, Abt. Westf. Union, zu Nachrodt beschäftigt. Ostern 1925 bezog ich die Universität Münster i. Westf., um Chemie zu studieren. Das S. S. 1927 und W. S. 1927/28 verbrachte ich an der Universität München. Am 25. Juli 1928 bestand ich zu Münster das erste und am 12. Februar 1930 das zweite Verbandsexamen.